揺らぎの非線型効果について

揺らぎの非線型効果について

蔵　本　由　紀（京大・理）

（3月23日受理）

§1　序

二次相転移を示す系が転移点近傍で異常に大きな揺らぎをもつことは広く知られた事実である。したがつて従来しばしばなされたようにこの温度領域で揺らぎを線型近似で扱うことは大いに疑問があり、これについては最近反省されつつあるようだが、非線型効果をとり入れた満足すべき理論はなお存在しないと言つて良いであろう。

ところでここで揺らぎの非線型性というのは絶えず熱的に揺らいでいる local order parameter の熱平衡値からのはずれが大きく、それを一次の近似で扱えないということである。

このように我々は局所的な非線型性を問題にしなくてはならないから、完全平衡状態からはずれた不均一状態の情報を含むような（したがつてある程度微視的な情報を含むような）熱力学的な量を local order parameter の函数としてあらわし、その熱力学函数の諸性質を調べるというやり方が一つの有力な方法であると思う。勿論余りに微視的な情報を含む量は熱力学的な量とは見做せない、という意味でこの行き方には限界がある。しかしながら反面系の特殊性によらず一般的な形で二次相転移に伴う現象を論ずることができるという利点がある。こういうアプローチを線型近似内で展開した仕事はかなり以前に Klein-Tisza[1] によつてなされている。そこでは不均一状態における自由エネルギーが local order parameter の二次形式によつてあらわされ、したがつてそのフーリエ成分の各々は統計的に独立であり、空間相関函数に対しては Ornstein-Zernike と本質的に同一の結果が得られている。またこれに Onsager の関係式を適用すれば転移点で長波長モードの緩和時間が無限大になる[2]、ということも線型近似から導かれる一般的性質である。しかし例えばス

ピン系においては転移点近傍における中性子の非弾性散乱の実験結果は必ずしもこれと一致しない[3]。またある種の秩序無秩序型強誘電体においても転移点近傍のpolarization の緩和は、単一の緩和時間によつては記述できない、という実験事実がある[4]。これらを揺らぎの非線型性に基くものと断定することは早計かも知れないが、ともかく単純な線型理論によつては説明のつきにくい現象である。

一方静的問題として重要と思われるのは、帯磁率、比熱等の転移点近傍における特異性[5),6)] 空間相関函数の漸近的ふるまい、転移点直下における磁化の温度依存性[7)] 等の問題であり、これらについては今までに広汎な研究がなされているにも拘らずなお十分解き明かされたとは言えない。これらの問題に対しては厳密に統計力学的手法によつて解明しようとする努力がなされてきたが、拡張された熱力学的取扱いからのアプローチもあり、Fixman の興味深い仕事[8)] はそれに属するものである。

また最近Izuyama[9)] も local order parameter の非線型効果を半巨視的に扱い帯磁率の特異性等を論じている。しかしながら彼らの方法ではいずれも非線型効果が転移温度の値に影響を与えない。

Fixman の場合にはこれはFree energy minimum のまわりに実現される有限の確率分布を無視したためであり、Izuyama の場合にはexponential 函数を local order parameter でベキ展開したためと思われ、いずれも疑問が残る。

以下に展開する我々の理論も不均一状態における自由エネルギーに基づくものであるが、特に上の諸点に注意しつつ、非線型項を彼らとは異なつた方法で処理し一般的な定式化を行つた。local order parameter の非線型性はk空間で見ればモード間の複雑な相互作用になるのであるが、多少綿密なorder estimation と変数の置きかえによつて自由エネルギーを数学的に取扱い易い形にもつてゆくことができる。

以下の小論では一般的な定式化を中心に論じその応用に当つてはごく簡単な近似の場合のみにとどめた。より進んだ応用に関しては将来の仕事とする。

§2では一般的な定式化を行い非線型項の処理の仕方を述べる。§3ではそ

の応用として簡単な近似で対相関函数を求め、転移点近傍での帯磁率の温度依存性を調べる。また非線型効果の緩和に及ぼす影響を簡単に述べる。

§2 一般的定式化

等方的な系を考え、全系をN個の同じ大きさの細胞に分割する。各細胞は巨視的な取扱いが可能な程度に十分多くの原子を含んでいるが系全体に比べれば非常に小さい。普通実験で扱うような大きさの系に対してはN→∞が十分良い近似になるとする。

i番目の細胞における local order parameter を η_i であらわす。簡単のため η_i はスカラー量とする。

ハイゼンベルグスピン系などの場合にはこれをベクトルとすべきであるが、以下のような半巨視的な理論においては η_i がスカラーであるかベクトルであるかによつて非線型効果のあらわれ方に重大な相違はないと思われる。

また η_i は一つの細胞全体の揺らぎを細胞内の原子の数で割つたもので定義する。

系の半巨視的な状態は local order parameter の組 $\{\eta_i\}$ (i=1,2,…, N) を与えることによつて決められる。η_i と η_j ($i \neq j$) は数学的には独立変数としてよいであろう。

次にある配位 $\{\eta_i\}$ が実現される確率を考える。配位 $\{\eta_i\}$ の下でも系はさまざまな微視的状態をとりうるが、その統計的重率（微視的状態の数）$W(\eta_1, \eta_2, \cdots, \eta_N)$ は各細胞における統計的重率の積であらわされると考えられる：

$$W(\eta_1, \eta_2, \cdots, \eta_N) = \prod_{i=1}^{N} w(\eta_i) \tag{2・1}$$

異なつた配位に対しては細胞間の相互作用によるエネルギーは異なつた値をもつから、配位 $\{\eta_i\}$ が実現される確率は上記のW以外に細胞間の相互作用のエネルギー $U(\eta_1, \eta_2, \cdots, \eta_N)$ にも依存する。簡単のためUが次の形で表わされる場合についてのみ考えることにする：

$$U(\eta_1, \eta_2, \cdots, \eta_N) = -\sum_{i>j} \lambda_{ij} \eta_i \eta_j \tag{2・2}$$

λ_{ij} は温度に依存しないと仮定する。イジングスピン系などの場合には、細胞内のスピンの数をn，スピン間の相互作用定数をJとすれば、λ_{ij} は最隣接細胞に対してのみゼロでなく、その値は $n^{2/3}J$ である。

すると配位 $\{\eta_i\}$ の実現確率Pは

$$
\begin{aligned}
P &= c \prod_{i=1}^{N} w(\eta_i)\, e^{-\frac{1}{k_B T}\sum_{i>j} -\lambda_{ij}\eta_i\eta_j} \\
&= c\cdot e^{-\frac{1}{k_B T}\{-\sum_{i>j}\lambda_{ij}\eta_i\eta_j - k_B T\sum_i \ln w(\eta_i)\}} \\
&= c\cdot e^{-\frac{1}{k_B T}\{-\sum_{i>j}\lambda_{ij}\eta_i\eta_j - T\sum_i S(\eta_i)\}} \qquad (2.3)
\end{aligned}
$$

と表わされる。但し、$S(\eta_i)=k_B \ln w(\eta_i)$ はi番目の細胞が η_i というlocal order parameter をもつときのエントロピー、cは規格化定数である。

また

$$
F = -\sum_{i>j}\lambda_{ij}\eta_i\eta_j - T\sum_i S(\eta_i) \qquad (2.4)
$$

とおけばこれは不均一状態 $\{\eta_i\}$ における全系の自由エネルギーと解釈される。

特に相互作用が近距離力による場合は

$$
\left.
\begin{aligned}
\lambda_{ij} &= \lambda \quad (\text{i, j が互に最隣接細胞}) \\
&= 0 \quad (\text{それ以外})
\end{aligned}
\right\} \qquad (2.5)
$$

としてよい。

以下では転移点以上における系のふるまいをしらべる。そこで多くの系で成り立つているように、η_i の熱平衡値がすべてゼロ、$S(\eta_i)=S(-\eta_i)$の場合について考える。

$\eta_1, \eta_2, \cdots, \eta_N$ の函数として表わされる物理量の熱平均値を計算するには分布函数 $P=c\cdot e^{-\frac{F}{k_B T}}$ によればよい。しかしながら (2.4)を見て明らかなように、これからまともに計算することは一般に不可能である。そこでFを実際の計算に役立つように変形し近似する必要がある。

いま物理的に興味のある量が $\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \cdots, \xi^{(S)}$ ($\xi^{(i)}$は $\eta_1, \eta_2, \cdots, \eta_N$ の函数,

s<N)の全体あるいは一部であらわされるとすれば、分布函数Pの代りに $\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \cdots, \xi^{(S)}$ に関する分布函数 $P'(\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \cdots, \xi^{(S)}$ を用いればよい。但しP′はPと次式の関係で結ばれている：

$$P'(\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \cdots, \xi^{(S)}) = \underset{\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \cdots, \xi^{(S)}=\text{一定}}{\int \cdots \int} P(\eta_1, \eta_2, \cdots, \eta_N) d\eta_1 d\eta_2 \cdots d\eta_N$$

$$\equiv c \cdot e^{-\frac{1}{k_B T}\mathcal{F}(\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \cdots, \xi^{(S)})} \tag{2.6}$$

上式の積分は $\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \cdots, \xi^{(S)}$ を一定に保つた制限内で η_i の許される全領域での積分を意味する。

上式で定義された $\mathcal{F}$ は物理量 $\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \cdots, \xi^{(S)}$ に関するeffectiveな自由エネルギーと見ることができ、この形を知れば物理的に興味ある量はもとの自由エネルギーFによらなくても $\mathcal{F}$ によつて計算することができる。

実験と比較される重要な量は通常k空間における対相関函数が主となるから以下ではその計算に便利なように $\xi^{(i)}$ を選ぶ。

$S(\eta_i)$ は η_i に関して展開可能な函数とし、Fを $\eta_1, \eta_2, \cdots, \eta_N$ に関してテイラー展開すると

$$F = -\sum_{i>j} \lambda_{ij}\, \eta_i \eta_j - T \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} \frac{S^{(2n)}(0)}{(2n)!} \eta_i^{2n} \tag{2.7}$$

但し　$S^{(2n)}(0) = \left[\frac{d^{2n}}{d\eta_i^{2n}} S(\eta_i)\right]_{\eta_i=0}$

(2.7)式を

$$\eta_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \eta_k e^{ikr_i} \tag{2.8}$$

によつて η_i のフーリエ成分で書き直すと

$$F = -\lambda \sum_k \gamma(k) \eta_k \eta_{-k} - T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{S^{(2n)}(0)}{(2n)!} \cdot \frac{1}{N^{n-1}} \sum_{k_1+k_2+\cdots k_{2n}=0} \eta_{k_1} \eta_{k_2} \cdots \eta_{k_{2n}} + F_0$$

$$=\sum_{k}\left(-\lambda\gamma(k)-\frac{TS^{(2)}(0)}{2}\right)\eta_{k}\eta_{-k}-T\sum_{n=2}^{\infty}\frac{S^{(2n)}(0)}{(2n)!}\frac{1}{N^{n-1}}\sum_{k_1+k_2+\cdots+k_{2n}=0}\eta_{k_1}\eta_{k_2}\cdots\eta_{k_{2n}}+F_0 \tag{2.9}$$

ここに $F_0=-NTS(0)$, γ_i は i 番目の細胞の座標、また λ_{ij} として (2.5)を仮定し細胞のとり方を三次元に対しては一辺 δ の立方体、二次元に対しては正方形、一次元に対しては等線分とすれば

$$\begin{aligned}\gamma(k)&=\cos k_x\delta+\cos k_y\delta+\cos k_z\delta &&（三次元）\\&=\cos k_x\delta+\cos k_y\delta &&（二次元）\\&=\cos k\delta &&（一次元）\end{aligned} \tag{2.10}$$

となる。これは $\gamma(k)=\frac{1}{2}\sum_{\delta}e^{ik\delta}$ （和は最隣接細胞へのベクトルすべてに亘る）から出てくる。

係数 1/2 は(2.7)右辺才一項で和を $i>j$ に限つたことによる。

また η_k と η_{-k} とは互に複素共軛な量である。

以後 η に関係しない項 F_0 は F から除外する。

さて相関函数 $\phi(k)=\langle\eta_k\eta_{-k}\rangle$ を計算する場合、(2.9)の右辺才二項を全く省略してしまえば最も簡単でそれは線型近似となり、Ornstein-Zernike の結果を与えるものであるが、非線型効果をとり入れようとすれば才二項で表わされるモード間の相互作用を何らかの手段でとり入れなくてはならない。この節のすべての問題はこれを如何に処理するかである。

高次の項を巧く処理する為に次式によつて定義される量を導入する：

$$\eta_0^{(2n)}=\frac{1}{N^n}\sum_{k_1+k_2+\cdots+k_{2n}=0}\eta_{k_1}\eta_{k_2}\cdots\eta_{k_{2n}}=\frac{1}{N}\sum_{i}\eta_i^{2n} \tag{2.11a}$$

$$\eta_k^{(2n-1)}=\frac{1}{N^{n-1}}\sum_{k_1+k_2+\cdots+k_{2n-1}=k}\eta_{k_1}\eta_{k_2}\cdots\eta_{k_{2n-1}} \tag{2.11b}$$

これらの量は F の展開の一般項の中に含まれている量であるが、$\eta_0^{(2n)}$ に関してはこれが現われたときには平均値 $\langle\eta_0^{(2n)}\rangle=\langle\eta_i^{2n}\rangle$ に置きかえても厳密に正しい。この証明は Appendix で行う。

（注：$\langle\eta_i^{2n}\rangle$ は i にはよらないが座標空間における η であることを明示するために今後もつけておく）　これに対して $\eta_k^{(2n-1)}$ は平均値で置きかえることはできない。

$\eta_k^{(2n-1)}$ の定義式（2.11b）から分かるように

$$\langle\sum_k \eta_k^{(2m-1)}\eta_{-k}^{(2n-1)}\rangle=\langle\eta_i^{2(m+n-1)}\rangle \tag{2.12}$$

であるが我々の目的のためには $\eta_k^{(2n-1)}$ よりもむしろ

$$\langle\sum_k \xi_k^{(2m-1)}\xi_{-k}^{(2n-1)}\rangle=\langle\eta_i^{2(m+n-1)}\rangle_c \tag{2.13}$$

という性質をもつ量 $\xi_k^{(2n-1)}$ を導入する方が便利である。ここに $\langle\cdots\rangle_c$ は Cumulant 平均をあらわす。Cumulant 平均は Moment 平均から、それを decouple したときに残るあらゆる項を差引いた量で定義されるが両者の関係は文献（10）に詳しい。

$\eta_k^{(2n-1)}$ はその中に $\eta_k^{(2n-3)}, \eta_k^{(2n-5)}, \cdots, \eta_k^{(1)}$ を含んだ部分をもっているから、それらすべてを $\eta_k^{(2n-1)}$ から差引いておけばそれが（2.13）をみたす $\xi_k^{(2n-1)}$ になる：

$$\begin{aligned}
\xi_k^{(1)}&=\eta_k^{(1)}\\
\xi_k^{(3)}&=\eta_k^{(3)}-{}_3C_1\langle\eta_i^2\rangle\xi_k^{(1)}\\
\xi_k^{(2n-1)}&=\eta_k^{(2n-1)}-{}_{2n-1}C_{2n-3}\langle\eta_i^2\rangle\xi_k^{(2n-3)}-\cdots-{}_{2n-1}C_1\langle\eta_i^{2(n-1)}\rangle\xi_k^{(1)}
\end{aligned} \tag{2.14}$$

次に $\xi_k^{(1)}, \xi_k^{(3)}, \cdots$ に関する effective な自由エネルギーを求めよう。そのために先ず一般項 $\dfrac{1}{N^{n-1}}\sum_{k_1+k_2+\cdots+k_{2n}=0}\eta_{k_1}\eta_{k_2}\cdots\eta_{k_{2n}}$ のうち $\xi_k^{(1)}, \xi_k^{(3)}, \cdots$ 及びその複素共軛をあらわに含む部分のみをとり出すことを考える。それらは少くとも $\eta_{k_1}\eta_{k_2}\cdots\eta_{k_{2n}}$ において奇数個の η_{k_i} をとり出したときにサフィックスの和 Σk_i が丁度 $\pm k$ に等しいようなすべての項の中に含まれ、どんなとり出し方をしてもサフィックスの和が $\pm k$ にならないような項は関係がない。

これは ξ の定義から明らかである。

よつて該当する項のすべては

$\sum_{\ell=1}^{n}$ ($2\ell-1$ 個の η_{k_i}をとり出せばそれらのサフイツクスの和が丁度kとなるが、$2\ell-1$ 個以上の η_{k_i} をとり出せば必ずサフイツクスの和がkとはならないようなすべての項)

で尽くされる。上の（　）内の項は ${}_{2n}C_{2l-1}\,\eta_k^{(2l-1)}\,\xi_{-k}^{(2n-2l+1)}$ とあらわされるから結局求めるものは

$$
{}_{2n}C_1\,\xi_k^{(1)}\eta_{-k}^{(2n-1)}+{}_{2n}C_3\,\xi_k^{(3)}\eta_{-k}^{(2n-3)}+\cdots+{}_{2n}C_{2n-1}\,\xi_k^{(2n-1)}\,\eta_{-k}^{(1)}
$$

$$
={}_{2n}C_1\,\xi_k^{(1)}\sum_{m=1}^{n}{}_{2n-1}C_{2m-1}<\eta_i^{(2(n-m))}>\xi_{-k}^{(2m-1)}+{}_{2n}C_3\,\xi_k^{(3)}\sum_{m=1}^{n}{}_{2n-3}C_{2m-1}
$$

$$
<\eta_i^{(2(n-m-1))}>\xi_{-k}^{(2m-1)}+\cdots+{}_{2n}C_{2n-1}\,\xi_k^{(2n-1)}\,\xi_{-k}^{(1)} \qquad (2.15)
$$

となる。そこでFを二つの部分に分けて

$$
F=F_k+F' \qquad (2.16)
$$

F_kはkモードに関する調和項及び、(2.15)式に係数 $-T\frac{S^{(2n)}(0)}{(2n)!}$ をかけnについて和をとつた部分から成り、F'はそれ以外の部分即ち $\xi_k^{(i)}$ をあらわに含まない部分である。F_k は具体的には次のようになる：

$$
F_k=-2\lambda r(k)\xi_k^{(1)}\xi_{-k}^{(1)}-T\sum_{n=1}^{\infty}\frac{S^{(2n)}(0)}{(2n)!}\{{}_{2n}C_1\,\xi_k^{(1)}\sum_{m=1}^{n}{}_{2n-1}C_{2m-1}<\eta_i^{(2(n-m))}>\xi_{-k}^{(2m-1)}
$$

$$
+{}_{2n}C_3\,\xi_k^{(3)}\sum_{m=1}^{n-1}{}_{2n-3}C_{2m-1}<\eta_i^{(2(n-m-1))}>\xi_k^{(2m-1)}-\cdots
$$

$$
-{}_{2n}C_{2\gamma-1}\,\xi_k^{(2\gamma-1)}\sum_{m=1}^{n-\gamma+1}{}_{2n-2\gamma+1}C_{2m-1}<\eta_i^{2(n-\gamma-m+1)}>\xi_{-k}^{(2m-1)}+\cdots
$$

$$
+{}_{2n}C_{2n-1}\,\xi_k^{(2n-1)}\,\xi_{-k}^{(1)}\}
$$

$$
=-2\lambda r(k)\,\xi_k^{(1)}\xi_{-k}^{(1)}-T\sum_{\gamma,s=1}^{\infty}\frac{<S^{(2(n+m-1))}(\eta_i)>}{(2\gamma-1)!\,(2s-1)!}\xi_k^{(2\gamma-1)}\,\xi_{-k}^{(2s-1)} \qquad (2.17)
$$

但し $<S^{(2r)}(\eta_i)>=S^{(2r)}(0)+\frac{S^{(2(r+1))}(0)}{2\,!}<\eta_i^2>+\frac{S^{(2(r+2))}(0)}{4\,!}<\eta_i^4>+\cdots$

F_kを$\xi_k^{(1)}, \xi_k^{(3)}, \cdots$ に関するsystematic part, F'をrandom part と呼んでもよいであろう。

$N \to \infty$のときF_kはFの限りなく小部分となる。

次に有限個の$\xi_k^{(1)}, \xi_k^{(3)}, \cdots, \xi_k^{(2S-1)}$ $(s \ll N)$を考え、それ以外の$\xi_k^{(2n-1)}$を無視すると、これらの任意の函数fの熱平均値は次式によつて与えられる：

$$\langle f \rangle = Z^{-1} \int \cdots \int f e^{-\frac{F}{k_BT}} d\eta_{k_1} d\eta_{k_2} \cdots d\eta_{k_N}$$

$$= Z^{-1} \int \cdots \int f e^{-\frac{F_k}{k_BT}} d\xi_k^{(1)} d\xi_k^{(3)} \cdots d\xi_k^{(2S-1)} \int_{\xi_k^{(3)}, \cdots, \xi_k^{(2S-1)} = \text{一定}} \cdots \int e^{-\frac{F'}{k_BT}} d\eta_{k_1} \cdots d\eta_{k_N} (d\eta_k)^{-1}$$

$$= Z^{-1} \int \cdots \int g_k(\xi_k^{(3)}, \cdots, \xi_k^{(2S-1)}) e^{-\frac{F_k}{k_BT}} f d\xi_k^{(1)} d\xi_k^{(3)} \cdots d\xi_k^{(2S-1)} \tag{2.18}$$

ここに $Z = \int \cdots \int e^{-\frac{F}{k_BT}} d\eta_{k_1} d\eta_{k_2} \cdots d\eta_{k_N}$

$$g_k = \int \cdots \int e^{-\frac{F'}{k_BT}} d\eta_{k_1} \cdots d\eta_{k_N} (d\eta_k)^{-1} \tag{2.19}$$

(2.18), (2.19) の $e^{-\frac{F'}{k_BT}}$ に関する積分変数の中にη_kが入つていないのはF'がもともとη_kを含まないからである。

F_kは$\xi_k^{(1)}, \xi_k^{(3)}, \cdots \xi_k^{(2S-1)}$ の函数としてすでにその形は (2.17) で与えられているから問題は$g_k(\xi_k^{(3)}, \cdots, \xi_k^{(2S-1)})$の形を知ることである。

g_k の形についてははつきり断定できる根拠はないが次のように考えれば大体の形を知ることができよう。即ち先ずF'の中には$\xi_k^{(i)}, \xi_k^{(j)}$のあらわなカツプリングの項がなく、したがつて分布函数 $e^{-\frac{F'}{k_BT}}$ においては$\xi_k^{(i)}$と$\xi_k^{(j)}$ $(i \neq j)$との相関は分布函数 $e^{-\frac{F_k}{k_BT}}$ におけるよりはるかに弱いと考えられる。そこでこれらを独立としてよいであろう。したがつてg_kは

$$g_k = \prod_{n=2}^{S} g_k^{(2n-1)} (\xi_k^{(2n-1)}) \tag{2.20}$$

と書けるであろう。更に $g_k^{(2n-1)}(\xi_k^{(2n-1)})$ に対してはオ一近似として次のような近似を考える。

即ち $\xi_k^{(2n-1)}$ を構成する $\eta\eta\cdots$ 型の項が $\xi_{-k}^{(2n-1)}$ の中の $\eta\eta\cdots$ 型の項と複素共軛である場合に限りそれらの間の相関を考慮し、それ以外の $\eta\cdots\eta$ 型の項の間の相関は無視する。すると $g_k^{(2n-1)}(\xi_k^{(2n-1)})$ は多数個の統計的に独立な変数の和であらわされる量の分布と同一になりそれはガウス分布である。その二次能率は次式で与えられる。

但し $N\to\infty$ として k_i に関する和を積分に置きかえた。

$$<\xi_k^{(2n-1)}\xi_{-k}^{(2n-1)}>_{F'}=\frac{\{(2n-1)!\}^2}{(2\pi)^{2\nu(n-1)}}\int\cdots\int_{\substack{0\\k_1+k_2+\cdots+k_{2n-1}=k}}<\eta_{k_1}\eta_{-k_1}>_{F'}<\eta_{k_2}\eta_{k_{-2}}>_{F'}<\eta_{k_{2n-1}}\eta_{-k_{2n-1}}>_{F'}$$

$$\times dk_1dk_2\cdots dk_{2n-1} \tag{2.21}$$

但し $<\cdots>_{F'}$ は分布函数 $e^{-\frac{F'}{k_BT}}$ による平均を意味する。ν は系の次元数をあらわす。

(2.21) の被積分函数は $<\eta_{k_1}\eta_{k_2}\cdots\eta_{k_{2n-1}}\cdot\eta_{-k_1}\eta_{-k_2}\cdots\eta_{-k_{2n-1}}>_{F'}$ から出てきたものであり積分の前の係数 $(2n-1)!$ は $\eta_{k_1},\eta_{k_2},\cdots,\eta_{k_{2n-1}}$ のあらゆる順序の入れかえから出てきたものである。

(2.21) で $<\eta_{k_i}\eta_{-k_i}>_{F'}=<\eta_{k_i}\eta_{-k_i}>=\phi(k_i)$ としてよい。なぜならば F のうち $\eta_{k_i}(k_i\neq k)$ の統計的性質を決定する部分は $N\to\infty$ のとき殆んどすべてが F' の中に含まれてしまうからである。

二次能率の式 (2.21) は改良の余地がある。即ち $\eta\eta\cdots$ 型の項の間のすべての相関を考慮に入れ正確な二次能率を得ることができる。

正確な二次能率に対する表式は積分の中に高次の相関函数をもつ。しかしながら二次能率の具体的な形は以下の議論には必要でないのでそれに関する議論はここでは省略する。

上の結果をまとめると

$$g_k^{(2n-1)}(\xi_k^{(2n-1)})=c'\,e^{-\frac{C_k^{(2n-1)}}{k_BT}\xi_k^{(2n-1)}\xi_{-k}^{(2n-1)}} \tag{2.22}$$

$C_k^{(2n-1)}$ は才一近似では

$$\frac{1}{C_k^{(2n-1)}}=\frac{\{(2n-1)!\}^2}{2k_BT(2\pi)^{\nu(2n-1)}}\underset{k_1+k_2+\cdots+k_{2n-1}=k}{\int\cdots\int_0^{2\pi}}\phi(k_1)\phi(k_2)\cdots\phi(k_{2n-1})\,dk_1\,dk_2\cdots dk_{2n-1} \tag{2.23}$$

$N\to\infty$ の極限では s は任意に大きくてよいから結局

$$<f>=Z^{-1}\int\cdots\int\cdots e^{-\frac{1}{k_BT}\mathscr{F}_k(\xi_k^{(1)},\xi_k^{(3)},\cdots)}\cdot f\cdot d\xi_k^{(1)}\,d\xi_k^{(3)}\cdots \tag{2.24}$$

$$\mathscr{F}_k=-2\lambda\gamma(k)\,\xi_k^{(1)}\xi_{-k}^{(1)}-T\sum_{r,s=1}^{\infty}\frac{<S^{(2(r+s-1))}(\eta_i)>}{(2r-1)!(2s-1)!}\xi_k^{(2r-1)}\xi_{-k}^{(2s-1)}$$

$$+\sum_r C_k^{(2r-1)}\xi_k^{(2r-1)}\xi_{-k}^{(2r-1)} \tag{2.25}$$

$\mathscr{F}_k$ は $\xi_k^{(1)},\xi_k^{(3)},\cdots$ に関する effective な自由エネルギーである。
簡単のため

$$\mathscr{F}_k=\sum_{r,s=1}^{\infty}a_{rs}(k)\,\xi_k^{(2r-1)}\xi_{-k}^{(2s-1)} \tag{2.26}$$

とおく。ここに

$$a_{rs}(k)=-\frac{T}{(2r-1)!(2s-1)!}<S^{(2(r+s-1))}(\eta_i)>+\delta_{rs}C_k^{(2r-1)} \tag{2.27}$$

但し $C_k^{(1)}=-2\lambda\gamma(k)$ と定義する。

(2.26)，(2.27)から分かるように $\mathscr{F}_k$ はエルミット形式である。これは Klein-Tisza による揺らぎの線型理論と形式上類似しており、数学的取扱いが易しい。

(2.26)をもとにして対相関函数がどのように与えられるかをみよう。そのために先ず (r,s) 成分が $a_{rs}(k)$ であるようなマトリックス A_k を導入する。更にベクトル $\boldsymbol{\xi}_k$, $\boldsymbol{\xi}_k^*$ を次のように導入する：

$$\boldsymbol{\xi}_k = \begin{pmatrix} \xi_k^{(1)} \\ \xi_k^{(3)} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad , \qquad \boldsymbol{\xi}_k^* = (\xi_{-k}^{(1)},\ \xi_{-k}^{(3)},\ \cdots) \tag{2.28}$$

これらの量を用いると

$$\mathscr{F}_k = \boldsymbol{\xi}_k^* A_k \boldsymbol{\xi}_k \tag{2.29}$$

A_k はエルミット行列であるからこれを対角型にするユニタリー行列 U_k が存在する：

$$\left.\begin{aligned} & U_k^{-1} A_k U_k = \widetilde{A}_k \\ & \widetilde{A}_k = \begin{pmatrix} \lambda_1(k) & & 0 \\ & \lambda_2(k) & \\ 0 & & \ddots \end{pmatrix} \end{aligned}\right\} \tag{2.30}$$

また新しいベクトル $\boldsymbol{\zeta}_k$ を導入し

$$\left.\begin{aligned} & \boldsymbol{\xi}_k = U_k \boldsymbol{\zeta}_k \\ & \boldsymbol{\zeta}_k = \begin{pmatrix} \zeta_k^{(1)} \\ \zeta_k^{(3)} \\ \vdots \end{pmatrix} \end{aligned}\right\} \tag{2.31}$$

とすれば (2.29)は

$$\mathscr{F}_k = \boldsymbol{\zeta}_k^* \widetilde{A}_k \boldsymbol{\zeta}_k = \sum_m \lambda_m(k)\, \zeta_k^{(2m-1)} \zeta_k^{(2m-1)} \tag{2.32}$$

(2.31) より

$$\xi_k^{(2r-1)} = \sum_s U_{rs}(k)\, \zeta_k^{(2s-1)} \tag{2.31$'$}$$

であるから相関函数に対して次の表式を得る。

$$\phi(k) = \langle \eta_k \eta_{-k} \rangle = \langle \xi_k^{(1)} \xi_{-k}^{(1)} \rangle = \sum_s |U_{1s}(k)|^2 \langle \zeta_k^{(2s-1)} \zeta_{-k}^{(2s-1)} \rangle$$

$$=\frac{k_B T}{2}\sum_{s}\frac{|U_{1s}(k)|^2}{\lambda_s(k)} \tag{2.33}$$

上式の最後の表式は $<\zeta_k^{(2S-1)}\zeta_{-k}^{(2S-1)}>$ を分布函数 $e^{-\frac{\lambda_S(k)}{k_B T}\zeta_k^{(2S-1)}\zeta_{-k}^{(2S-1)}}$ によつて計算することにより得られる。

帯磁率 χ_0 は $\phi(0)$ に比例するから、転移点は $\phi(0)$ が無限大に発散する温度として定義すべきであろう。これは言いかえれば固有値 $\lambda_S(0)$ のうち少くとも一つがゼロになる温度である。

転移点以上ではすべての $\lambda_S(0)$ は正である。

また転移点近傍の $\chi_k(k\sim 0)$ の温度依存性及び波数依存性は最小固有値の温度依存性、波数依存性によつて知ることができる。

§3　簡単な応用

A．対相関函数

ここでは (2.26)，(2.27) で与えられる自由エネルギーに対していくつかの簡単な近似を行い、主として T_c 近傍での帯磁率の特異性が各場合にどのようになるかを調べる。前節にも述べたようにこれは最小固有値の性質をしらべることと同じである。

(i)　線型近似

これは最も単純な近似で(2.26)において a_{11} のみ残し、他はすべて省略する。そして更に $<S^{(2)}(\eta_i)>\rightarrow S^{(2)}(0)$ としてしまう近似である。これはまた (2.9) 右辺オ二項を全く省略する近似と同一である。

この場合には (2.26)，(2.27) より

$$\left.\begin{aligned}\mathcal{F}_k&=a_{11}(k)\,\xi_k^{(1)}\xi_{-k}^{(1)}\\ a_{11}(k)&=-TS^{(2)}(0)-2\lambda\gamma(k)\end{aligned}\right\} \tag{3.1}$$

また明らかに

$$\lambda_1(k)=a_{11}(k)$$

これより直ちに相関函数は

$$\phi(k)=\frac{k_B T}{2}\frac{1}{-TS^{(2)}(0)-2\lambda\gamma(k)} \tag{3.2}$$

転移点は $\lambda_1(0)=0$ より決められ

$$T_c=\frac{z\lambda}{-S^{(2)}(0)} \tag{3.3}$$

ここに z は最隣接細胞の数である。

$\gamma(k)$ として (2.10)を用いると小さい k ($k\delta\ll1$) に対して

$$\left.\begin{aligned}\phi(k)&\simeq\frac{k_B T}{4\lambda\delta^2}\frac{1}{\kappa^2+k^2}\\ \kappa&=\sqrt{\frac{z}{2\delta^2}}\sqrt{\frac{T-T_c}{T_c}}\end{aligned}\right\} \tag{3.4}$$

このように線型近似では Ornstein-Zernike の結果を与える。χ_0^{-1} は $T-T_c$ に比例する。また (3.3)より明らかなようにこの近似ではすべての次元の系に対して有限の T_c を与える。しかしながら相互作用が短距離力による場合、一次元の系では相転移しないことが一般に知られているからこの結果は線型近似の一つの欠点であると考えられる。

(ii) Random phase 近似

(2.26)において a_{11} のみを残して他はすべて省略するが(i)と違つて $\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle\to S^{(2)}(0)$ とはしない近似を仮にこう名付ける。これは揺らぎの非線型性を最も単純な形でとり入れた近似であるがなおモード間のあらわな相互作用を考えていない。

この近似はもとの自由エネルギーの式 (2.9)で言えば右辺才二項の展開項のうち $\eta_{k_1}\eta_{-k_1}\cdot\eta_{k_2}\eta_{-k_2}\cdot\cdots$ 型のものを無限に集めて才一項にくり入れたものである。これが何らの近似なく正確に才一項にくり入れられることは Appendix で証明してある。この近似は物理的には着目するモードに対する他のすべてのモードの熱的な揺らぎの効果を平均的にとり入れたものであり、転移点に近づき揺らぎが大きくなると共に線型近似からのはずれが大きくなることが

期待される。

さてこの場合には

$$\left.\begin{aligned}\mathscr{F}_{k}&=a_{11}(k)\,\xi_{k}^{(1)}\,\xi_{-k}^{(1)}\\ a_{11}(k)&=-T\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle-2\lambda\gamma(k)\end{aligned}\right\}\tag{3.5}$$

今度の場合も

$$\lambda_1(k)=a_{11}(k)$$

転移点は $\lambda_1(0)=0$ より

$$T_C=-\frac{z\lambda}{\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle_{T_C}}\tag{3.6}$$

$\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle$ は $\langle\eta_i^2\rangle$, $\langle\eta_i^4\rangle$, $\cdots$ の函数であるがこの場合のようにモードを独立に扱う近似では四体以上の相関はすべて二体の相関の積に帰着する。したがつて $\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle$ は $\langle\eta_i^2\rangle$ のみの函数である。

相関函数は $\phi(k)=\dfrac{k_BT}{2a_{11}(k)}=\dfrac{k_BT}{2\lambda_1(k)}$ であり (3.5) より明らかなように波数依存性は近似(i)と変りがない。

次に帯磁率の温度依存性をみるために T_C 近傍で $\chi_0^{-1}\sim(T-T_C)^{1+\alpha}$ とおく。即ち $\lambda_1(0)\sim(T-T_C)^{1+\alpha}$ である。$\lambda_1(0)$ をTで微分すると (3.5) より

$$\frac{d\lambda_1(0)}{dT}=-\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle-T\frac{\partial\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle}{\partial\langle\eta_i^2\rangle}\frac{d\langle\eta_i^2\rangle}{dT}-T\frac{\partial\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle}{\partial T}\tag{3.7}$$

この温度依存性を知るためには $\dfrac{d\langle\eta_i^2\rangle}{dT}$ を知る必要があるが

$$\langle\eta_i^2\rangle=\frac{1}{(2\pi)^\nu}\int_{-\pi}^{\pi}\phi(k)\,dk=\frac{k_BT}{2(2\pi)^\nu}\int_{-\pi}^{\pi}\frac{dk}{\lambda_1(k)}\tag{3.8}$$

であるから上式をTで微分すると

$$\frac{d\langle\eta_i^2\rangle}{dT}=\frac{k_B}{2(2\pi)^\nu}\int_{-\pi}^{\pi}\frac{dk}{\lambda_1(k)}+\{\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle+T\frac{\partial\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle}{\partial\langle\eta_i^2\rangle}\frac{d\langle\eta_i^2\rangle}{dT}+T\frac{\partial\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle}{\partial T}\}$$

$$\times\frac{k_BT}{2(2\pi)^\nu}\int_{-\pi}^{\pi}\frac{dk}{\lambda_1(k)^2} \tag{3.9}$$

$k\delta\ll 1$ 及び T_C 近傍で

$$\lambda_1(k)\sim c(T-T_C)^{1+\alpha}+k^2$$

であるから (3.9)式中積分 $\frac{k_BT}{2(2\pi)^\nu}\int_{-\pi}^{\pi}\frac{dk}{\lambda_1(k)^2}\equiv I$ は $T\to T_C$ で発散する。そこで T_C 近傍で T_C 近傍で (3.9)は

$$\frac{d\langle\eta_i^2\rangle}{dT}\simeq-\frac{\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle+T\frac{\partial\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle}{\partial T}}{T\frac{d\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle}{d\langle\eta_i^2\rangle}}\{1+\frac{1}{I}(\frac{1}{T\frac{d\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle}{d\langle\eta_i^2\rangle}}+\frac{1}{T\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle+T^2\frac{\partial\langle S^{(2)}(\eta_i)\rangle}{\partial T}})\} \tag{3.10}$$

これを (3.7)に代入すれば $T\to T_C$ で $\frac{d\lambda_1(0)}{dT}$ は I^{-1} と同じオーダーで発散することがわかる。

積分 I は三次元の系では $T\to T_C$ のとき $(T-T_C)^{-\frac{1+\alpha}{2}}$ で発散することは容易に知られる。一方 (3.9)の左辺は $T\to T_C$ のとき $(T-T_C)$に比例するから

$$\alpha=\frac{1+\alpha}{2}\qquad \text{よつて}\qquad \alpha=1$$

即ち $\chi_0^{-1}\sim(T-T_C)^2$ となる。

これは我々と類似のアプローチによる最近 Izuyama の出した結果と一致す

る。しかしながら三次元イジングスピンに対する正しい結果は $\chi_0^{-1} \sim (T-T_c)^{5/4}$ と考えられており上の結果は決してよいものではない。正しい結果に近づくためには我々の近似を更に高める必要があると思われる。

B．緩和に対する非線型効果

ここでは非線型効果の緩和に対する影響を述べるが、我々の理論を時間に依存する問題に適用しようとする場合、極めて重大な制約があることを無視するわけにはゆかない。

それは常に stochastic な仮定の上に立つているという制約である。実際転移点近傍ではこの仮定が長波長モードに対してさえ成り立たなくなるという可能性はないとは言えない。

しかしながら我々の現象論においても緩和に対する非線型効果の特徴の一部は少くとも示し得ると思われるので、以下それについて簡単に述べる。

固有函数 $\zeta_k^{(2m-1)}$ $(m=1, 2, \cdots)$ に対する確率分布は§2で見たようにガウス分布 $e^{-\frac{\lambda_m(k)}{k_BT}\zeta_k^{(2m-1)}\zeta_{-k}^{(2m-1)}}$ である。

そこで $\zeta_k^{(2m-1)}$ の緩和は $\lambda_m(k)$ に比例した唯一の緩和時間で記述される simple exponential decay であると仮定する：

$$\dot{\zeta}^{(2m-1)} = -L_k^{(m)}\lambda_m(k)\,\zeta_k^{(2m-1)} \tag{3.11}$$

(3.11)及び(2.31)′より

$$\dot{\xi}_k^{(2n-1)} = \sum_m U_{nm}(k)\,\dot{\zeta}_k^{(2m-1)} = -\sum_m U_{nm}(k) L_k^{(m)}\lambda_m(k)\,\zeta_k^{(2m-1)} \tag{3.12}$$

これをベクトル的に書けば

$$\left.\begin{aligned} &\dot{\xi}_k = -U_k T_k \zeta_k \\ &(T_k)_{nm} = L_k^{(n)}\lambda_n(k)\,\delta_{nm} \end{aligned}\right\} \tag{3.13}$$

$\zeta_k = U_k^{-1}\xi_k$ を(3.13)に代入すれば

$$\dot{\xi}_k = -U_k T_k U_k^{-1} \xi_k \tag{3.14}$$

これは $\xi_k^{(2m-1)}$ に対する多重緩和過程をあらわし、緩和時間 $\tau_1, \tau_2, \cdots$ は永年方程式

$$|U_k T_k U_k^{-1} - \tau \mathbf{1}| = 0 \tag{3.15}$$

を解くことによつて得られる。$\mathbf{1}$は単位行列である。したがつて解 τ は T_k の対角要素 $L_k^{(m)} \lambda_n(k)$ ($n=1, 2, \cdots$) に等しい。$T \to T_c$ では $\lambda_n(0)$ の少くとも一つはゼロになるが一般にはゼロにならない解も存在するであろう。非線型効果はこのように $\xi_k^{(2m-1)}$ を（したがつて η_kを）多重緩和過程とし、$T \to T_c$, $k \to 0$ でも有限の緩和時間をもつ運動の部分が残るということになる。

§ 4　Discussion

以上一般論を中心に非線型性を半巨視的現象論によつて扱つてきたが勿論このアプローチには大きな制約があり、適用範囲は二次相転移に伴う現象の一部に限られる。T_c 近傍での帯磁率の温度依存性や相関函数の漸近的ふるまいに関しては我々のアプローチはかなり有力と思われるが、短波長モードの緩和等の問題に関してはここでの領域外のことがらである。また転移点以上のかなり広い温度領域にわたつてある種のスピン系がdomain的構造をもつという実験からのindication があり、こうした問題に関しては不均一状態における自由エネルギーという考えは有力と思われる。しかしながらその場合内部エネルギーの式 (2.2)は不充分であろう。なぜならば (2.2)は local order parameter の不均一性が細胞の大きさに比べてゆるやかでなければ使えないと思われるからである。この点は将来改良する積りである。

さてこの小論では応用はごく簡単に近似についてのみ考察したため、他の方法から得られた結果と比較検討する段階には至つていないと思われる。そこで更に高次の近似に進む必要がありこれは可能と思うがその場合、$C_k^{(2n-1)}$ に対する表式は (2.23)では十分でなくself-consistentでもないように思われる。そこで§2で述べたように多体の相関までとり入れて $C_k^{(2n-1)}$ に対する表

式を改良しその上に立つて非線型効果を論じるべきであろう。また local order parameter をベクトルに拡張することは多少表式の煩雑さを伴うだけで本質的な困難はない。すべてこれらの問題は今後の課題とする。

おわりに絶えず熱心にご討論くださり有益なご批判をして下さつた富田先生に感謝致します。また西川先生及び富田研究室の方々にも有益なご討論をしていただきありがとうございます。

Appendix

(2.11a) で定義された $\eta_0^{(2n)}$ をFの中で平均値 $<\eta_0^{(2n)}>$ にすりかえても構わないことを示す。

簡単のため一次元の系について証明するが任意の次元でも全く同様に成り立つことは以下の証明から明らかである。

さて

$$\eta_0^{(2n)} = \frac{1}{N}\sum_i \eta_i^{2n} \tag{A.1}$$

と書けるから η_i^{2n} の $<\eta_i^{2n}>$ からのはずれを $\Delta(\eta_i^{2n})$ と書けば

$$\eta_0^{(2n)} = \frac{1}{N}\sum_i \{<\eta_i^{2n}> + \Delta(\eta_i^{2n})\} = <\eta_i^{2n}> + \frac{1}{N}\sum_i \Delta(\eta_i^{2n}) \tag{A.2}$$

T_c 以上では相関距離は常に有限でありこれを r_c（Tに依存する）とすれば与えられた温度に対して $M\delta \gg r_c$ をみたすような有限の量Mが存在する。即ちM個の細胞分だけ離れた所では相関が殆んど完全に無視できるようなMをとるのである。$N/M=n$ として (A.2)を次のように書き直す：

$$\eta_0^{(2n)} = <\eta_i^{2n}> + \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{M} \{\Delta(\eta_i^{2n}) + \Delta(\eta_{i+M}^{2n}) + \Delta(\eta_{i+2M}^{2n}) + \cdots + \Delta(\eta_{i+nM}^{2n})\} \tag{A.3}$$

{ } 内の各項は統計的に独立であるからnが十分大きいとき { } 内の量は殆んど常に $\sqrt{n}$ のオーダーである。よつて

$$\eta_0^{(2n)} = \langle \eta_i^{2n} \rangle + O(M \cdot \frac{\sqrt{n}}{n}) \qquad (A.4)$$

N→∞即ちn→∞にもつてゆくと右辺オ二項は消えて

$$\eta_0^{(2n)} = \langle \eta_i^{2n} \rangle \qquad (A.5)$$

N→∞のときなお (A.4)の右辺オ二項が有限に効いてくるような配位 $\{\eta_i\}$ は相対的には限りなくnegligible になつてゆく。したがつてFの中で(A.5)の関係を用いてよいのである。

文　　献

1) M. J. Klein and L. Tisza; Phys. Rev. 76 ('49) 1861
2) H. Mori; Prog. Theor. Phys. 30 ('63) 576
3) B. Jacrot, J. Konstantinovic, G. Parette and D. Cribier; Symposium on Inelastic Scattering of Neutrons IAEA, VIENA vol.II ('63) 317
4) R. M. Hill and S. K. Ichiki; Phys. Rev. 130 ('63) 150
R. M. Hill and S. K. Ichiki; Phys. Rev. 132 ('63) 1603
5) J. E. Noakes and A. Arrott; J. Appl. Phys. Suppl. 35 ('64) 931
S. Arajs and R. V. Calvin; J. Appl. Phys. Suppl. 35 ('64) 2424
K. C. Turberfield, A. Okasaki and R. W.H. Stevenson; Proc. Phys. Soc. 85 ('65) 1
6) M. J. Buckingham and W. E. Fairbank; Progress in Low Temperature Physics (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1961) vol.3, 80
7) P. Heller and G. B. Benedek; Phys. Rev. Letters 8 ('62) 428

P. Heller and G. B. Benedek; Proc. Int. Conf. Magnetism (Nottingham), ('64) 97

8) M. Fixman; J. Chem. Phys. 36 ('62) 1965

9) T. Izuyama; J. Phys. Soc. Japan 22 ('67) 58

10) R. Kubo; J. Phys. Soc. Japan 17 ('62) 1100